

明 細 書

静電荷像現像用トナー

技術分野

- [0001] 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、保存性及び流動性に優れると共に、環境変動による画質低下が少ない静電荷像現像用トナーに関する。

背景技術

- [0002] 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、まずトナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、紙又はOHPシート等の転写材に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気等の方式により定着される。

近年においては、画像形成装置の高機能化が進んでおり、静電潜像をレーザーで形成する方法により、高解像度と同時に高速化することが要請されている。このため、トナーに対しては高解像度化に対応できるように小粒径化、粒径分布のシャープ化の他に、高速機種に対応できる低温定着化が要求されている。一方で、画像形成装置は高温多湿地域において使用されるケースも増えており、画像濃度の安定性や流動性、保存性等を向上させることが要求されてきている。

- [0003] 画像形成装置においては、従来より、着色剤、帯電制御剤等を含有する熱可塑性樹脂を熔融混合して均一に分散した後、粉碎及び分級を行って製造される粉碎トナーが主として用いられてきた。しかし、粉碎トナーは、粒径を制御することが困難であり、分級操作をしなければならず製造工程が煩雑であった。また、粉碎して得られたトナーの表面に微粉が残留するため、この微粉の影響により、帯電量の変化による画質の低下が見られ、流動性、保存性の良好なものは得られなかった。

- [0004] このような問題を解決するために、いわゆる重合法によるトナーの製造方法が提案されている。例えば、本出願人は、特開平6-273977号公報に、重合性単量体中でポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、着色剤を添加し混合、分散し、懸濁重合させる工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法を開示している。該製造方法で得られたトナーは、定着性や現像性に優れ、感光体や現像ブレードにフィルミングの

ない耐久性に優れたものであるが、高温高湿環境下での耐久性を更に向上させることが望まれている。

[0005] また、上述したように、高速機種に用いるトナーには、低温定着化が要求される。通常、トナーを低温定着とするために、軟化剤を多量に添加するため、長期に保存した場合、外添剤が樹脂へ埋没することがある。そのため、保存性が損なわれ、同時に画質が低下する等の問題があった。この問題を解消するため、重合法トナーの外側にカプセルを形成させたトナーが提案されている。例えば、本出願人は、特開平11-72949号公報に、特定の方法で得られた現像剤の水抽出液のpHが4〜7である、重合体粒子と外添剤とからなる現像剤を開示している。該公報に開示された現像剤は低温定着が可能であり、カプセル化により流動性や長期の保存性、帯電安定性が改良されている。しかしながら、近年、トナーを高温多湿地域で使用するケースが増えており、更にこれらの性能を向上させる必要がある。従って、軟化点の低い離型剤や吸湿性のある帯電制御樹脂を多く含有する、従来のカプセルトナーを長期の高温多湿下で保存する場合に、画像濃度の低下やかぶりを更に小さくすることが望まれている。

[0006] 一方、特開平4-217267号公報には、水素イオン濃度pHが5におけるゼータ電位を制御した流動性向上剤をトナー粒子の表面に付着させた静電荷像現像用トナーが開示されている。該公報には、該公報に開示された静電荷像現像用トナーは、低温低湿から高温高湿に至る条件で摩擦帯電量の変化が少なく、鮮明な画像濃度及び良好な階調性が得られることが開示されている。しかし、該公報に開示された静電荷像現像用トナーは、定着温度が高い等の問題がある。

[0007] 特許文献1: 特開平6-273977号公報

特許文献2: 特開平11-72949号公報

特許文献3: 特開平4-217267号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、保存性及び流動性に優れると共に、環境変動による画質低下の少ない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)及び平均円形度、静電荷像現像用トナーのゼータ電位を特定の範囲とすると共に、特定の環境条件下に一定期間放置した後のゼータ電位の変化量を特定の範囲とした静電荷像現像用トナーによって上記目的を達成し得るという知見を得た。

[0010] 本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂及び着色剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が4〜10 μ mであり、平均円形度が0.930〜0.995であり、温度23℃、湿度50%の環境下に一昼夜放置した後の該静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E1)が−50〜−10mVであり、該静電荷像現像用トナーを温度50℃、湿度80%の環境下に2週間放置した後の静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E2)とE1との差が5mV未満である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

上記静電荷像現像用トナーは、保存性及び流動性に優れると共に、低温定着性を有する。

[0011] 上記静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン可溶成分の酸価が4mgKOH/g以下であることが好ましい。

上記静電荷像現像用トナーは、離型剤として、水酸基価(a)が4mgKOH/g以下の多官能エステル化合物を含有し、結着樹脂100重量部に対する離型剤の添加重量部(b)と水酸基価(a)との積が40以下であることが好ましい。

上記静電荷像現像用トナーは、帯電制御剤として、3,000〜30,000の数平均分子量、及び0.03〜15mgKOH/gの酸価を有する帯電制御樹脂を更に含有することが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明により、保存性及び流動性に優れると共に、環境変動による画質低下の少ない静電荷像現像用トナーが提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤からなる着色樹脂粒子を含有する。着色樹脂粒子には、更に帯電制御剤及び離型剤を含有させることが好ましい。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

[0014] 着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20〜40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

[0015] フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1〜10重量部である。

[0016] 帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂が好ましい。その理由は、

帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂としては、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体等を用いることができる。

- [0017] 本発明においては、スルホン酸基含有共重合体が好ましく用いられ、スルホン酸(塩)基を有する単量体単位量は、好ましくは0.1-10重量%であり、更に好ましくは0.3-8重量%である。含有量がこの範囲にあると、静電荷像現像用トナーの帯電量を制御し易く、カブリの発生を少なくすることができる

帯電制御樹脂としては、数平均分子量が3,000-50,000のものが好ましく、3,000-35,000のものが更に好ましく、5,000-20,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の数平均分子量が3,000未満であると、オフセットが発生する傾向があり、逆に50,000を超えると定着性が悪くなる傾向がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40-80℃であり、更に好ましくは45-75℃であり、最も好ましくは45-70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなる傾向があり、80℃を超えると定着性が低下する傾向がある。

- [0018] 帯電制御樹脂の酸価は、好ましくは0.03-15mgKOH/gであり、更に好ましくは、0.2-10mgKOH/gである。帯電制御樹脂の酸価が0.03mgKOH/g未満であると画像濃度が低下する場合があります、一方、15mgKOH/gを超えるとカブリが発生する場合があります。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.01-10重量部であり、好ましくは0.3-5重量部である。

- [0019] 離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類;キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス;パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス;フィッシュアトロブシュワックスなどの合成

ワックス;ペンタエリスリールテトラステアレート、ペンタエリスリールテトラパルミテート、ジペンタエリスリールヘキサパルミテート、ペンタエリスリールテトラミステート、ジペンタエリスリールヘキサミステートなどの多官能エステル化合物;などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0020] 上記離型剤の中でも、合成ワックス及び多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30〜150℃、更に好ましくは40〜100℃、最も好ましくは50〜80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れたトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が10mgKOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このような多官能エステル化合物としてはジペンタエリスリールヘキサミステート及びペンタエリスリールテトラステアレートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

[0021] 離型剤の水酸基価は、好ましくは4mgKOH/g以下であり、更に好ましくは3mgKOH/g以下である。離型剤の水酸基価が4mgKOH/gを超えるとカブリが発生する場合がある。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3〜20重量部であり、好ましくは5〜15重量部である。

また、結着樹脂100重量部に対する離型剤の添加重量部をbとし、離型剤の水酸基価(mgKOH/g)をaとしたとき、aとbとの積($a \times b$)は40以下であることが好ましく、30以下であることが更に好ましい。aとbとの積が40を超えるとカブリが発生する場合がある。

[0022] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、粒子の内部(コア層)と外部(シェル層)に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆するこ

とにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

[0023] コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20〜99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記範囲にすることにより、静電荷像現像用トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

[0024] コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001〜1.0 μm 、好ましくは0.003〜0.5 μm 、より好ましくは0.005〜0.2 μm である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型の着色樹脂粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているものであってもよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径および静電荷像現像用トナー製造に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

[0025] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径 D_v が4〜10 μm であり、好ましくは5〜8 μm である。 D_v が4 μm 未満であるとトナーの流動性が小さくなり、カブリが発生したり、転写残が発生したり、クリーニング性が低下し、10 μm を超えると細線再現性が低下する。

[0026] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)は好ましくは1.0〜1.3であり、更に好ましくは1.0〜1.2である。 D_v/D_p が1.3を超えると、カブリが発生する場合がある。

着色樹脂粒子の体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)等を用いて測定することができる。

[0027] 本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、フロー式粒子像分析装置で測定される、その平均円形度が0.930〜0.995であり、好ましくは0.950〜0.995である。平均円形度が0.930未満であると、細線再現性が劣る。

転相乳化法、溶解懸濁法、重合法(懸濁重合法や乳化重合法)等を用いて静電荷像現像用トナーを製造することにより、この平均円形度を比較的容易に上記範囲とすることができる。

[0028] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長と、粒子の投影像の周囲長との比として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標である。この平均円形度は、着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が凹凸になるほど小さな値となる。平均円形度(Ca)は、次式により求められた値である。

[0029] [数1]

$$Ca = \left(\sum_{i=1}^n (Ci \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

[0030] 上記式において、nは円形度Ciを求めた粒子の個数である。

上記式においてCiは0.6〜400 μmの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度(Ci) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

上記式において、fiは円形度Ciの粒子の頻度である。

上記円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

[0031] 本発明の静電荷像現像用トナーは、温度23℃、湿度50%の環境下に一昼夜放置した後のゼータ電位(E1)は−50〜−10mVであり、好ましくは−40〜−20mVである。ゼータ電位が−50mV未満であるとカブリが発生したり、トナーが転写されずに感光

体に残留したりし、 -10mV を超えると画像濃度が低下する。

また、本発明の静電荷像現像用トナーを温度 50°C 、湿度 80% の環境下に2週間放置した後のゼータ電位(E2)とE1との差は 5mV 未満であり、好ましくは 3mV 未満である。E2とE1との差が 5mV 以上であるとカブリが発生する。

[0032] ゼータ電位は、例えばレーザードップラー法、別名電気泳動光散乱測定法により測定することができる。液体中に分散させた粒子が帯電している場合、その系に電場をかけると、粒子は電極に向かって移動するが、その移動速度は粒子の荷電に比例する。そのため、その粒子の移動速度を測定することによってゼータ電位を求めることができる。レーザードップラー法では、光や音波が動いている物体に当たって反射したり散乱すると、光や音波の周波数が物体の速度に比例して変化する、「ドップラー効果」を利用して粒子の泳動速度(移動速度)を求める。電気泳動している粒子にレーザ光を照射すると粒子からの散乱光は、ドップラー効果により周波数がシフトし、シフト量は粒子の泳動速度に比例することから、このシフト量を測定することにより粒子の泳動速度を求めることが可能である。

[0033] ここで得られた泳動速度(V)と電場(E)から下記式(1)により電気移動度(U)が求められる。

$$U = V / E \quad (1)$$

ゼータ電位(ζ)は、電気移動度(U)から下記式(2)(Smoluchowskiの式)を用いて求めることができる。

$$\zeta = 4 \pi \eta U / \epsilon \quad (2)$$

式(2)において、 η 及び ϵ は下記の通りである。

η : 溶媒の粘度

ϵ : 溶媒の誘電率

本明細書においては、ゼータ電位を求めるために、エタノールとイオン交換水との混合液(50/50:容量基準、 25°C)を用いた。 η は 0.993mPa 、 ϵ は 52.0 である。

[0034] ゼータ電位の値は、上述したように溶媒の粘度と誘電率との関数であり、溶媒中に存在するイオンや溶媒のpHの影響を受けやすいので、 $\text{pH}6.5 \sim 7.5$ の範囲で測定する。ゼータ電位を測定するために用いられるイオン交換水は導電率が $10 \mu\text{S}/$

cm以下のものが好ましく、 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のものが更に好ましい。ゼータ電位を測定するための溶媒としては、上記のものに限定されず、非イオン性で静電荷像現像用トナーが溶解又は膨潤せず、静電荷像現像用トナー中の離型剤等の添加物を溶出ししないものであれば使用することができる。例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン等のケトン類；その他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等と、水との混合系が挙げられる。静電荷像現像用トナーのゼータ電位を正確に測定するためには、静電荷像現像用トナーを測定溶媒と混合した際に表面に気泡が付着せず、静電荷像現像用トナーの表面を十分に濡らすことのできる溶媒が用いられる。

[0035] 本発明の静電荷像現像用トナーは、その表面又は内部にイオン性物質が少量残留していても、画像濃度の安定性に影響があるため、媒質中のイオン性物質の溶出が少ないことが好ましい。従って、本発明の静電荷像現像用トナーは、 $0-10\mu\text{S}/\text{cm}$ の導電率 σ_1 を有するイオン交換水に、トナー濃度が6重量%になるように分散させ、加熱して10分間煮沸した後、別途煮沸させた導電率 σ_1 のイオン交換水を加えて蒸発水分を補充して元の容量にし、室温(25°C程度の温度)まで冷却して得られた水抽出液の導電率 σ_2 が好ましくは $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、更に好ましくは $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。また、 $\sigma_2-\sigma_1$ が、好ましくは $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、更に好ましくは $6\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。導電率 σ_2 が $20\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると、帯電量の環境に対する依存性が高くなって、環境変動(温度や湿度の変化)による画質の低下を引き起こす場合がある。 $\sigma_2-\sigma_1$ が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えた場合も、帯電量の環境に対する依存性が高くなって、環境変動(温度や湿度の変化)による画質の低下を引き起こす場合がある。

[0036] 本発明の静電荷像現像用トナーは、そのテトラヒドロフラン可溶成分の酸価は $4\text{mg KOH}/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{mg KOH}/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。テトラヒドロフラン可溶成分の酸価が $4\text{mg KOH}/\text{g}$ を超えるとカブリが発生する場合がある。

静電荷像現像用トナーのテトラヒドロフラン可溶成分の酸価は、後述の方法によっ

て測定することができる。

[0037] 本発明の静電荷像現像用トナーは、そのままで電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、着色樹脂粒子表面に、該着色樹脂粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

外添剤としては、流動化剤や研磨剤等として作用する無機微粒子や有機樹脂微粒子が挙げられる。

無機微粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。有機微粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸共重合体で形成されたコア-シェル型粒子等が挙げられる。

これらの中でも、無機酸化物の微粒子が好ましく、シリカが特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することが好ましく、疎水化処理されたシリカが特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせてもよく、外添剤を組み合わせる場合には、平均粒子径の異なる無機微粒子同士又は無機微粒子と有機微粒子とを組み合わせる用いるのが好適である。

[0038] 外添剤としては、一次粒子の平均粒子径が5〜20nm、好ましくは7〜15nmのシリカ微粒子を用いることが好ましく、更に、一次粒子の平均粒子径が20〜300nm、好ましくは25〜60nmのシリカ微粒子を併用してもよい。これらのシリカに加えて、一次粒子の平均粒子径が0.1〜0.5 μ mの無機微粒子を組み合わせる使用することがより好ましい。これらの微粒子を併用することにより、感光体表面へのトナーフィルミングの形成や画像のカスレを抑制することができる。

シリカ等の無機微粒子は、疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理された無機微粒子は、一般にも市販されているが、その他、シランカップリング剤やシリコーンオイル等で疎水化処理して得ることもできる。疎水化処理の方法としては、上記微粒子を高速で攪拌しながら、処理剤であるシリコーンオイル等を滴下又は噴霧する

方法、処理剤を溶解して攪拌している有機溶媒中に微粒子を添加混合した後、熱処理する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤は有機溶媒等で希釈して用いてもよい。

疎水化の程度は、メタノール法で測定される疎水化度が20〜90%であることが好ましく、40〜80%であることがより好ましい。疎水化度がこの範囲にあると、高温高湿下で吸湿し難く、十分な研磨性を得ることができる。

外添剤の使用割合(単独又は合計の使用割合)は、特に限定されないが、着色樹脂粒子100重量部に対して、通常0.1〜6重量部である。外添剤を着色樹脂粒子に付着させるには、通常、着色樹脂粒子と外添剤とをヘンシェルミキサー等の混合機に入れて攪拌する。

[0039] 本発明の静電荷像現像用トナーは、重合法(懸濁重合法、乳化重合凝集法)、溶解懸濁法、粉碎法等のトナーの製造方法において、帯電制御樹脂や離型剤の種類及び量、単量体の種類を制御することにより製造することができる。

[0040] 次に、懸濁重合法により静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子を製造する方法について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、帯電制御樹脂、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中に添加し、混合する。均一に混合した後、重合開始剤を添加して高速攪拌機(ホモジナイザー)を通して液滴を形成し、その後、重合温度まで加熱して重合し、必要に応じて粒子同士を会合させ、及び／又は重合性単量体を追加添加して重合させた後、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。

[0041] 重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル等の(メタ)アクリル系共重合体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられ

る。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

[0042] モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1〜2重量部である。

[0043] また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000〜30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部、さらに好ましくは0.05〜1重量部である。

[0044] 重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩; 4,4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物; ジー-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジーイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジー-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記

重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。これらの中でもジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)が好ましい。

[0045] 重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜20重量部であり、更に好ましくは0.3〜15重量部であり、最も好ましくは0.5〜10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

[0046] 分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物等の金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0047] 上記分散安定化剤の中でも、金属化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径(Dp50)が0.5 μ m以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が90%である粒径(Dp90)が1 μ m以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともに静電荷像現像用トナーの安定性が低下する場合がある。

[0048] 上記分散安定化剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜20重量部である。分散安定化剤の量が0.1重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20重量部を超えて使用すると、重合後の着色樹脂粒子の粒径が細くなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

[0049] また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤

としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜10重量部であり、更に好ましくは0.1〜5重量部である。

[0050] 上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉砕法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0051] in situ重合法によるコアシェル構造を有するカプセル型着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体(シェル用重合性単量体)と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有するカプセル型着色樹脂粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

[0052] シェル用重合性単量体としては、得られる重合体のガラス転移温度が60〜110℃、好ましくは80〜105℃となるように、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等のガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成するモノビニル単量体と、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の親水性の多官能性重合性単量体とを組み合わせることが好ましい。

シェル用重合性単量体の量は、コア用重合性単量体組成物を得るときに使用したモノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.1〜10重量部であり、好ましくは0.5〜5重量部であり、更に好ましくは1〜3重量部である。

- [0053] 上記モノビニル単量体及び親水性の多官能性重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。また、モノビニル単量体及び親水性の多官能性重合性単量体の使用割合は、1:5〜5:1であることが好ましい。モノビニル単量体及び親水性の多官能性重合性単量体の使用割合がこの範囲内であれば、得られる着色樹脂粒子を構成成分とする静電荷像現像用トナーの保存性及び流動性が向上すると共に、環境変動による画質低下を少なくすることができる。
- [0054] シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなると考えられる。
- [0055] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩; 2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げるることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1〜50重量部、好ましくは1〜30重量部である。
- [0056] 重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60〜95℃である。また、反応時間は好ましくは1〜20時間であり、更に好ましくは2〜10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過し、洗浄及び脱水の操作を必要に応じて数回繰り返した後、乾燥することが好ましい。
- [0057] 重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調

整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

- [0058] 本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも着色樹脂粒子及び外添剤からなり、着色樹脂粒子と外添剤とをヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

重合法等により調製した着色樹脂粒子(コア・シェル型着色樹脂粒子を含む)は、各種現像剤の主成分として使用することができるが、一成分現像剤として使用することが好ましく、非磁性一成分現像剤として使用することがより好ましい。外添剤としては、上述したものが用いられる。

実施例

- [0059] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいふまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

- [0060] (1) 粒径、粒径分布及び平均円形度

容器中に、予めイオン交換水10mlを入れ、その中に分散剤として界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸)0.02gを加え、更に着色樹脂粒子0.02gを加え、超音波分散機で60W、3分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3,000〜10,000個/ μ Lとなるように調整し、1 μ m以上の円相当径の着色樹脂粒子1,000〜10,000個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から、体積平均粒径、粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(Dp)との比(Dv/Dp)、及び平均円形度を求めた。

- [0061] (2) ゼータ電位

温度23℃、湿度50%の環境下に一昼夜放置した後の静電荷像現像用トナー30mgに、エタノール/イオン交換水(導電率:0.8 μ S/cm)=50/50vol溶媒を加

えて100gとした後、超音波分散機で5分間分散させた。次いで、25℃の温度でゼータ電位測定機(マルバーン社製、ゼータサイザー3000HS)を用いて測定を行った。

静電荷像現像用トナーを上記溶媒に分散した直後の測定値をE1とした。また静電荷像現像用トナーを温度50℃、湿度80%で2週間放置した後に、上記E1と同様にしてゼータ電位を測定し、この値をE2とした。

[0062] (3) 導電率

静電荷像現像用トナー6gを、イオン交換水(σ_1 が $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$; pH=7)に分散して100gにする。これを加熱して、煮沸させ、煮沸状態を約10分間保持(10分間煮沸)した後、別途約10分間煮沸しておいたイオン交換水(σ_1 が $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$; pH=7)を補充して煮沸前の容量に戻し、室温(約22℃)に冷却し、抽出液の導電率 σ_2 を測定し、 $\sigma_2 - \sigma_1$ を算出した。導電率は、導電率計「ES-12」(堀場製作所製)を用いて測定した。

[0063] (4) テトラヒドロフラン可溶成分の酸価の測定

200ml容量の三角フラスコに、秤量した静電荷像現像用トナー約2gを入れ、テトラヒドロフラン(THF)80mlを加えて1時間攪拌溶解させる。次いで、出力20Wの超音波洗浄機中で超音波処理を10分間行った。この溶液を、ろ紙(桐山ロート用ろ紙 G FP 保留粒子: $0.8 \mu\text{m}$)を用いて吸引ろ過を行った。THF10mlを用いて三角フラスコ内を洗浄したろ液を上記ろ紙で吸引ろ過した。更に、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いてろ過を行った。同様に吸引ビンにTHF10mlで洗浄した液をフィルターでろ過し、全量で100mlとした後、指示薬としてフェノールフタレイン数滴を加えて、 0.01モル/L 水酸化カリウム-エタノール溶液で滴定を行い、酸価を求めた。

[0064] (5) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(18枚機)にコピー用紙をセットし、現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、現像ロール上に供給される静電荷像現像用トナー量が $0.40 \sim 0.45 \text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲に調整して、温度23℃及び湿度50%の(N/N)環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で印字を行い、10枚印字にベタ印字を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。同様に、静電荷像現像用トナーを温度50℃、湿度80%の環境下で2週間放置した後

、静電荷像現像用トナーを現像装置に入れて印字濃度を測定した。

[0065] (6)カブリ

(5)で用いたプリンターの現像装置に、温度50℃、湿度80%の環境下で2週間放置した静電荷像現像用トナーを5%濃度で初期から連続印字を行い、500枚毎に白ベタ印字を行い、白ベタ印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18)に付着させた。それを新しい印字用紙に貼り付け、その白色度(B)を白色度計(日本電色社製)で測定した。同時に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度(A)を測定した。この白色度の差(A-B)をカブリ値(%)とし、その数値が1%以下である画質を維持できる連続印字枚数を調べた。最終評価は10,000枚とした。表中に10,000枚以上と記載してあるものは、10,000枚でも上記画質を維持できることを意味する。

[0066] (7)保存性

静電荷像現像用トナーを、温度50℃、湿度80%以上の環境下で2週間放置した後に取り出して、目開き500 μ mの篩いの上にできるだけ構造を破壊しないように、容器内から静電荷像現像用トナーを取り出し、かつ注意深く篩上に移す。この篩を粉体測定機(ホソカワミクロン社製:商品名「Powder Tester PTR」)を用いて振動の振幅を1.0mmに設定して、30秒間振動した後、篩い上に残った静電荷像現像用トナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。最初に容器に入れた負耐電性静電荷像現像用トナーの重量に対する凝集トナーの重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。なお、トナーの保存性(重量%)は、数値が小さい方が優れたものである。

[0067] (8)流動性

静電荷像現像用トナーを、温度50℃、湿度80%以上の環境下に2週間放置した。次いで、負帯電性静電加増現像用トナーを、目開きが、それぞれ150 μ m、75 μ m及び45 μ mの3種の篩を、この順に上から重ね、一番上に配置された篩の上に、試料(トナー)4gを精秤して載せた。次いで、重ねた3種の篩を、粉体測定機(ホソカワミクロン社製:商品名「Powder Tester PTR」)を用いて、振動の条件は振幅0.7m

mで15秒間振動させてから、各篩の上に残留したトナーの質量を測定する。各測定値を以下の算出式に挿入し、流動性の値とする。1試料について3度測定を行い、その平均値を求めた。

算出式:

$$a = (\text{目開き}150\mu\text{mの篩の上に残留したトナーの質量(g)}) / 4(\text{g}) \times 100$$

$$b = (\text{目開き}75\mu\text{mの篩の上に残留したトナーの質量(g)}) / 4(\text{g}) \times 100 \times 0.6$$

$$c = (\text{目開き}45\mu\text{mの篩の上に残留したトナーの質量(g)}) / 4(\text{g}) \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性}(\%) = 100 - (a + b + c)$$

[0068] (9) 静電荷像現像用トナーの定着温度

(5)で用いたプリンターの定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度-定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製 スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、500gのスチールローラで押圧して付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。定着試験において、定着率が80%以上になる定着ロールの最低温度をトナーの定着温度とした。

[0069] (10) ホットオフセット発生温度

上記(9)の定着温度の測定と同様にして、定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する最低温度をホットオフセット発生温度とした。

[0070] 製造例1

負帯電制御樹脂組成物Aの製造

スチレン82%、アクリル酸ブチル16%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2%を重合してなる負帯電制御樹脂(重量平均分子量:31,000、数平均分子量:8,000、酸価:7.1mgKOH/g、ガラス転移温度:62°C)100部を、トルエン24部及びメタノール6部に分散させ、冷却しながらロールにて混合した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15-3;クラリアント社製)100部を徐々に添加して、1時間混合を行い、負帯電制御樹脂組成物Aを製造した。この時、ロール間隔は、初期1mmであり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(トルエン/メタノール=4/1混合溶剤)を、帯電制御樹脂組成物Aの混合状態を見ながら何度かに分けて追加した。使用した有機溶剤は、混合終了後に減圧下で除去した。

[0071] 製造例2

負帯電制御樹脂組成物Bの製造

負帯電制御樹脂として、スチレン82%、アクリル酸ブチル17%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1%を重合してなる負帯電制御樹脂(重量平均分子量:22,000、数平均分子量:7,000、酸価:3.2mgKOH/g、ガラス転移温度:60°C)を用いた以外は製造例1と同様に操作を行い、負帯電制御樹脂組成物Bを得た。

[0072] 製造例3

負帯電制御樹脂組成物Cの製造

負帯電制御樹脂として、スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7%(重量平均分子量:10,000、数平均分子量:6,000、酸価:21mgKOH/g、ガラス転移温度:71°C)を用いた以外は製造例1と同様に操作を行い、負帯電制御樹脂組成物Cを得た。

[0073] 実施例1

イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金

属水酸化物コロイド)分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径 D50(個数粒径分布の50%累積値)とD90(個数粒径分布の90%累積値)は、粒径分布測定装置(島津製作所社製、機種名「SALD2000A」)により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水使用の条件で行った。

[0074] スチレン80.5部、アクリル酸ブチル19.5部からなるコア用重合性単量体組成物と、製造例1で得られた負帯電制御樹脂組成物のマスターバッチ12部、 α -ブチルメチルカルバタン3部、ペンタエリスリトールテトラステアレート(水酸基価:2.0mgKOH/g)10部、ジビニルベンゼン0.5部及びポリメタクリル酸メチルマクロマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」)0.8部とを攪拌、混合して均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル2部、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート(共栄化学社製、商品名「ライトアクリレートBP-4EA」)1部及び水100部を混合し、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

[0075] 上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製、商品名「パーブチルO」)6部を添加し、次いで15,000rpmで回転するエバラムイルダー(荏原製作所(株)製、商品名「MDN303V」)を用いて剪断攪拌を行い、コア用重合性単量体組成物の液滴を形成した。このコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温して90℃で温度が一定となるように制御して、重合転化率がほぼ100%に達した時に、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した水溶性開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)(2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)0.2部を反応器に入れた。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、pH9.5の着色樹脂粒子の水分散液を得た。

[0076] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系

のpHを5以下に調整して酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。

乾燥した着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)は7.4 μm であり、体積平均粒径(Dv)/個数平均粒径(Dp)は1.23であり、平均円形度は0.970であった。

[0077] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化度が65%、一次粒子の個数平均粒径が12nmのシリカ微粒子0.5部、及び疎水化度が64%、一次粒子の個数平均粒径が40nmのシリカ微粒子2部をそれぞれ混合し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1,400rpmで混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。

[0078] 実施例2

製造例1で得られた負帯電制御樹脂組成物Aに代え、製造例2で得られた負帯電制御樹脂組成物Bを用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径(Dv)が6.7 μm 、粒径分布(Dv/Dp)が1.22、平均円形度が0.973の着色樹脂粒子を得た。

得られた着色樹脂粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0079] 比較例1

製造例1で得られた負帯電制御樹脂組成物Aに代え、製造例3で得られた負帯電制御樹脂組成物Cを用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、コア用単量体組成物を得、シェル用単量体として、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート1部を用いなかった以外は、実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径(Dv)が7.1 μm 、粒径分布(Dv/Dp)が1.25、平均円形度が0.965の着色樹脂粒子を得た。

得られた着色樹脂粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と

同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0080] 比較例2

スチレン80部、n-ブチルアクリレート20部、シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15-3; クラリアント社製)6部、負帯電制御樹脂(スチレン86%、アクリル酸ブチル9%、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5%を重合してなる負帯電制御樹脂、重量平均分子量:16,000、数平均分子量:10,000、酸価:15mgKOH/g、ガラス転移温度:76℃)0.5部、ジビニルベンゼン0.6部、t-ドデシルメルカプタン1部、およびサゾールワックス(商品名「パラフrint スプレー 30」、サゾール社製)2部を室温下、ビーズミルで分散させ、均一混合液を得た。前記混合液を攪拌しながら、重合開始剤「パーブチルO」(商品名; 日本油脂社製)5部を添加し、液滴が均一になるまで攪拌を継続し、重合性単量体組成物を得た。

[0081] 他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液を調製した。上記コロイドに、上記重合性単量体組成物を投入しTKホモミキサーを用いて12000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した重合性単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間重合した後冷却し、重合体粒子の水分散液を得た。

[0082] 上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。

[0083] 上述の方法により得られた着色樹脂粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0084] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
トナー特性				
体積平均粒径 (μm)	7.4	6.7	7.1	7.5
粒径分布(Dv/Dp)	1.23	1.22	1.25	1.27
平均円形度	0.970	0.973	0.965	0.962
E1 (mV)	-27.6	-22.9	-31.2	-21.2
E2 (mV)	-23.1	-19.9	-24.6	-15.7
E1とE2との差	4.5	3.0	6.6	6.5
$\sigma 2 - \sigma 1$	3.9	3.1	3.7	3.6
THF可溶成分の酸価 (mg KOH/g)	1.31	0.41	4.04	0.88
離型剤の水酸基価 (KOHmg/g)[a]	2.0	2.0	8.1	0
離型剤の添加重量部[b]	10	10	10	2
a × b	20	20	81	0
画質特性				
印字濃度 (N/N)	1.62	1.52	1.60	1.38
2週間放置後	1.47	1.45	1.35	1.20
カブリ	10,000	10,000	8,500	9,000
保存性	2	3	20	35
流動性	95	93	75	65
定着温度 (°C)	130	130	130	140
ホットオフセット発生温度 (°C)	200	200	195	190

[0085] 表1に記載の静電荷像現像用トナーの評価結果から、以下のことがわかる。

温度23°C、湿度50%の環境下に一昼夜放置した後の静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E1)と、該静電荷像現像用トナーを温度50°C、湿度80%の環境下に2週間放置した後の静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E2)との差が、本発明で規定する範囲外である、比較例1及び2の静電荷像現像用トナーは、印字濃度が低く、環境耐久性、保存性及び流動性が良好でない。

これに対し、本発明の実施例1及び2の静電荷像現像用トナーは、温度50°C、湿度80%の環境下に2週間放置した後でも印字濃度が高く、環境耐久性、保存性及

び流動性に優れるものである。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明によれば、保存性及び流動性に優れると共に、環境変動による画質低下の少ない静電荷像現像用トナーが提供される。

請求の範囲

- [1] 少なくとも結着樹脂及び着色剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、
該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が $4\sim 10\mu\text{m}$ であり、平均円形度が0.930～0.995であり、
温度23℃、湿度50%の環境下に一昼夜放置した後の該静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E1)が $-50\sim -10\text{mV}$ であり、該静電荷像現像用トナーを温度50℃、湿度80%の環境下に2週間放置した後の静電荷像現像用トナーのゼータ電位(E2)とE1との差が5mV未満である、静電荷像現像用トナー。
- [2] E1が $-40\sim -20\text{mV}$ である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [3] E2とE1との差が3mV未満である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [4] テトラヒドロフラン可溶成分の酸価が 4mgKOH/g 以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [5] 離型剤として、水酸基価(a)が 4mgKOH/g 以下の多官能エステル化合物を含有し、結着樹脂100重量部に対する離型剤の添加重量部(b)と水酸基価(a)との積が40以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [6] aとbとの積が30以下である、請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。
- [7] 体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dp)との比(Dv/Dp)が $1.0\sim 1.3$ である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [8] 更に帯電制御剤を含有する、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
- [9] 帯電制御剤が、3,000～30,000の数平均分子量を有する帯電制御樹脂である、請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。
- [10] 帯電制御剤が、 $0.03\sim 15\text{mgKOH/g}$ の酸価を有する帯電制御樹脂である、請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。
- [11] 離型剤が合成ワックス又は多官能エステル化合物である、請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。
- [12] $0\sim 10\mu\text{S/cm}$ の導電率 σ_1 を有するイオン交換水に、トナー濃度が6重量%になるように分散させ、加熱して10分間煮沸した後、別途煮沸させた導電率 σ_1 のイオン交

換水を加えて蒸発水分を補充して元の容量にし、室温(25℃程度の温度)まで冷却して得られた水抽出液の導電率 σ_2 が $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

- [13] σ_2 が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。
- [14] $\sigma_2 - \sigma_1$ が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。
- [15] $\sigma_2 - \sigma_1$ が $6\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/008203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-63387 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), Claims; Par. Nos. [0022], [0085] to [0092] & US 5368972 A1	1-15
Y	JP 57-90643 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 June, 1982 (05.06.82), Page 3, upper right column, line 4 to lower left column, line 14; page 4, lower left column; table 2 (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2004 (08.07.04)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-139753 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 August, 1982 (28.08.82), Page 3, upper left column, line 19 to lower left column, line 9; page 4, upper left column; table 2 (Family: none)	1-15
Y	JP 2003-57867 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 February, 2003 (28.02.03), Par. Nos. [0052], [0054] to [0055], [0057] to [0058], [0072] to [0073], [0092]; table 4 (Family: none)	1-15
Y	JP 2003-57951 A (Canon Inc.), 28 February, 2003 (28.02.03), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 2003-330223 A (Canon Inc.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims 1, 6, 8; Par. Nos. [0025] to [0030], [0033] to [0034], [0218]; table 1 (Family: none)	4
Y	JP 2003-15364 A (Canon Inc.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claim 18; Par. Nos. [0055], [0268]; table 4 (Family: none)	4
Y	JP 2001-281909 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. Nos. [0015], [0022] to [0023], [0040], [0081]; table 1 (Family: none)	5-6, 11
Y	JP 2003-215853 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims; Par. Nos. [0020] to [0021] (Family: none)	9
Y	JP 11-72949 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claim 2; Par. Nos. [0003], [0005] to [0009], [0018], [0024] to [0025], [0033] to [0044], [0048] to [0052], [0070] to [0086] & US 6025106 A1 & US 6054245 A1	12-15
Y	JP 2001-215749 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 August, 2001 (10.08.01), Claims; Par. Nos. [0004] to [0005], [0009] to [0013], [0028] to [0029], [0067] to [0075] & WO 1057599 A1 & US 1271254 A1 & US 2003-22086 A1	12-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-324868 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 13 November, 1992 (13.11.92), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2001-255703 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 21 September, 2001 (21.09.01), Full text & US 2001-033984 A1 & US 2002-192587 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03G 9/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03G 9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-63387 A (株式会社リコー) 1994.03.08, 特許請求の範囲, [0022], [0085] ~[0092] & US 5368972 A1	1-15
Y	JP 57-90643 A (株式会社リコー) 1982.06.05, 第3頁右上欄第4行~左下欄第14行、第 4頁左下欄表-2 (ファミリー無し)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2004

国際調査報告の発送日

27.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区役所関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗

2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 57-139753 A (株式会社リコー) 1982.08.28, 第3頁左上欄19行~左下欄第9行, 第4 頁左上欄表2 (ファミリー無し)	1-15
Y	JP 2003-57867 A (三菱化学株式会社) 2003.02.28, [0052], [0054]~[0055], [0057]~[0058], [0072]~[0073], [0092] 【表4】 (ファミリー無し)	1-15
Y	JP 2003-57951 A (キヤノン株式会社) 2003.02.28, 全文 (ファミリー無し)	1-15
Y	JP 2003-330223 A (キヤノン株式会社) 2003.11.19, 請求項1, 請求項6, 請求項8, [002 5]~[0030], [0033]~[0034], [0218] 【表1】 (ファミリー無し)	4
Y	JP 2003-15364 A (キヤノン株式会社) 2003.01.17, 請求項18, [0055], [0268] 【表 4】 (ファミリー無し)	4
Y	JP 2001-281909 A (日本ゼオン株式会社) 2001.10.10, 特許請求の範囲, [0015], [0022] ~[0023], [0040], [0081] 【表1】 (ファミリー無し)	5-6, 11
Y	JP 2003-215853 A (日本ゼオン株式会社) 2003.07.30, 特許請求の範囲, [0020]~[002 1], (ファミリー無し)	9
Y	JP 11-72949 A (日本ゼオン株式会社) 1999.03.16, 請求項2, [0003], [0005]~[0 009], [0018], [0024]~[0025], [0033]~[0 044], [0048]~[0052], [0070]~[0086] & US 6025106 A1 & US 6054245 A1	12-15

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-215749 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001.08.10, 特許請求の範囲, [0004]~[0005], [0009]~[0013], [0028]~[0029], [0067]~[0075] & WO 1057599 A1 & US 1271254 A1 & US 2003-22086 A1	12-15
A	JP 4-324868 A (日本カーバイド工業株式会社) 1992.11.13, 全文 (ファミリー無し)	1-15
A	JP 2001-255703 A (富士ゼロックス株式会社) 2001.09.21, 全文 & US 2001-033984 A1 & US 2002-192587 A1	1-15